

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 0 9 7 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 7 0 9 7 8]

出 願 人 鐘 淵 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 9 3 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 SGA-4100

【提出日】 平成14年12月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/25

【発明者】

 【住所又は居所】 大津市比叡辻 1 - 2 5 - 1

 【氏名】 藤原 寛

【発明者】

 【住所又は居所】 大津市比叡辻 2 - 1 - 2

 【氏名】 小野 和宏

【発明者】

 【住所又は居所】 大津市雄琴北 2 - 2 3 - 6

 【氏名】 赤堀 廉一

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

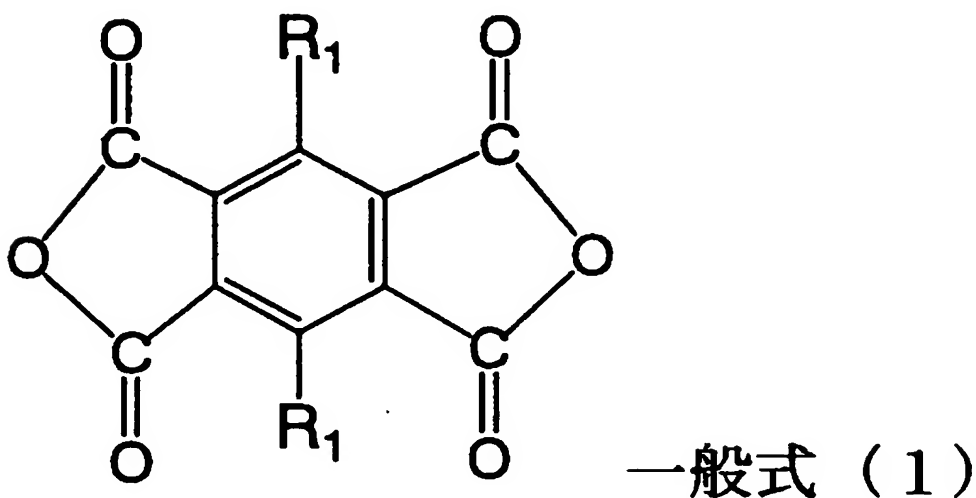
【発明の名称】 ポリイミドフィルム及び該ポリイミドフィルムを用いた金属積層板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークが 310°C 以上かつ 410°C 以下であり、 300°C での $\tan \delta$ 値が 0.05 以下であることを特徴とするポリイミドフィルム。

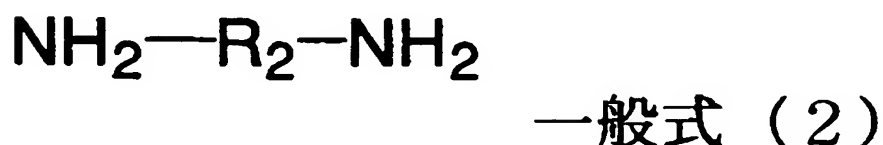
【請求項 2】 酸二無水物成分として一般式 (1) で表されるピロメリット酸二無水物類、ジアミン成分として一般式 (2) で表されるパラフェニレンジアミン類及び一般式 (3) で表されるジアミノジフェニルエーテル類を必須成分とする酸二無水物成分とジアミン成分を共重合してなる請求項 1 記載のポリイミドフィルム。

【化 1】



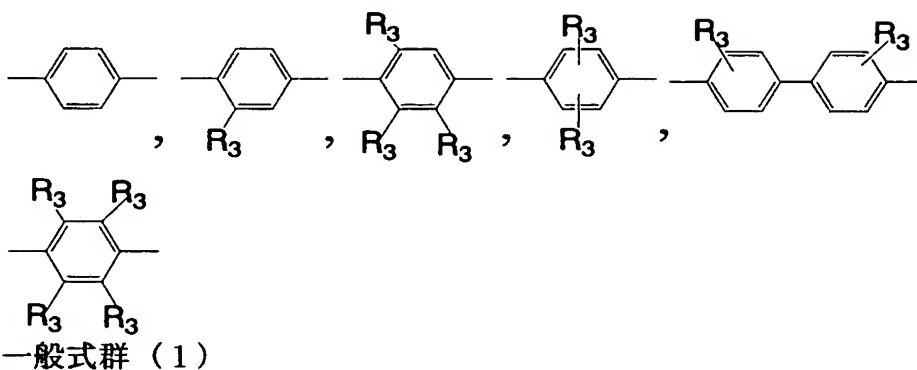
(式中の R_1 は同一または異なって $\text{H}-$ 、 CF_3- 、 CH_3- 、 $\text{Cl}-$ 、 $\text{Br}-$ 、 $\text{F}-$ 、及び $\text{CH}_3\text{O}-$ からなる群より選択される何れかの 1 つの基である)

【化 2】



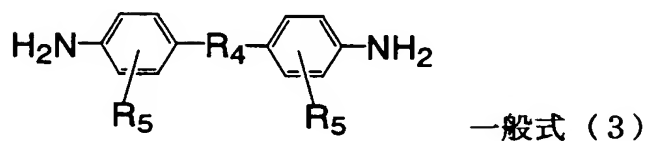
(式中の R_2 は、

【化 3】



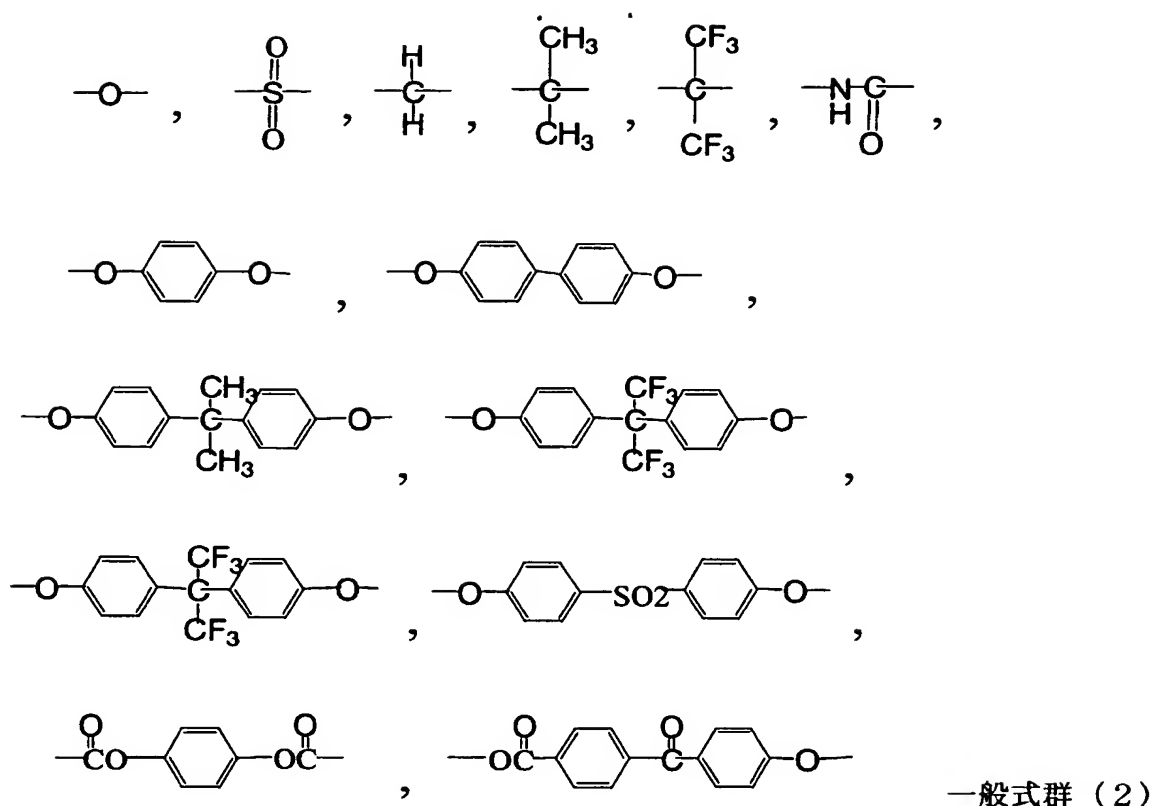
で表される 2 価の芳香族基からなる群から選択される基であり、式中の R_3 は同一または異なって $H-$ 、 CH_3- 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される何れかの 1 つの基である)

【化 4】



(式中の R_4 は、

【化5】



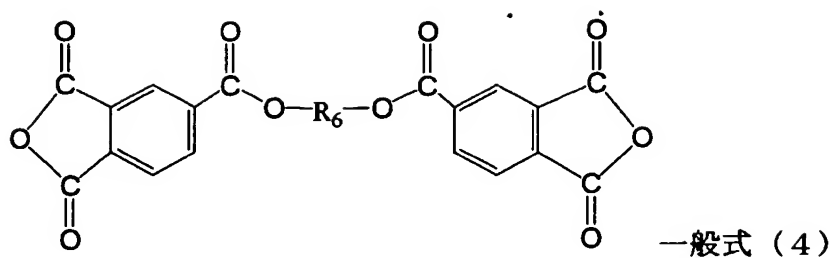
で表される2価の有機基からなる群から選択される基であり、式中のR₅は同一または異なって、H-、CH₃-、-OH、-CF₃、-SO₄、-COOH、-CO-NH₂、Cl-、Br-、F-、及びCH₃O-からなる群より選択される1つの基である。)

【請求項3】全酸二無水物成分中、ピロメリット酸二無水物類を5～90モル%の割合で含む酸二無水物成分を共重合してなる請求項1または2に記載のポリイミドフィルム。

【請求項4】全ジアミン成分中、パラフェニレンジアミン類を25～75モル%、ジアミノジフェニルエーテル類を25～75モル%の割合で含むジアミン成分を共重合してなる請求項1から3何れかに記載のポリイミドフィルム。

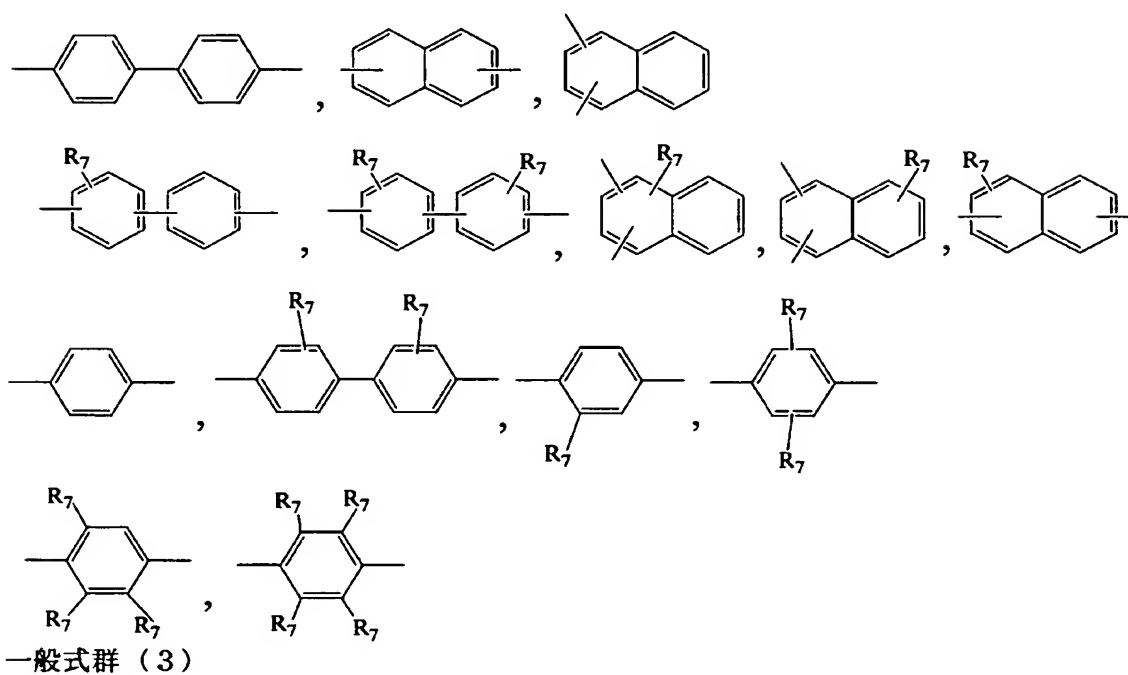
【請求項5】前記酸二無水物成分が、さらに一般式(4)で表されるビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類もしくは/及び一般式(5)で表されるジフェニルテトラカルボン酸二無水物類を有する酸二無水物成分である請求項1から4何れかに記載のポリイミドフィルム。

【化 6】



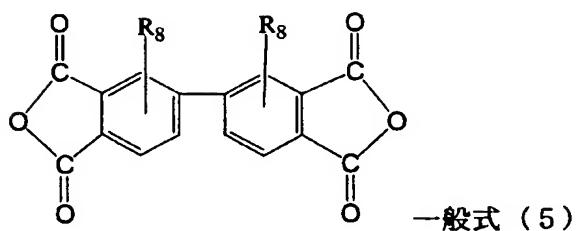
(式中の R_6 は、

【化 7】



で表される 2 価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R_7 は同一または異なって、 $-H$, $-OH$, $-CH_3$, $-CF_3$, $-SO_4$, $-COOH$, $-CO-NH_2$ からなる群より選択される 1 つの基である。)

【化 8】



(式中のR₈は同一または異なってH-、CH₃-、Cl-、Br-、F-、及びCH₃O-からなる群より選択される何れかの1つの基である)

【請求項6】全酸二無水物成分中、前記ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類を20～40モル%含有する請求項1から5何れかに記載のポリイミドフィルム。

【請求項7】全酸二無水物成分中、前記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物類を0～30モル%含有する請求項1から6何れかに記載のポリイミドフィルム

【請求項8】請求項1から7何れかに記載のポリイミドフィルムの吸湿膨張係数が16ppm/RH%以下、吸水率が2.0%以下であることを特徴とする請求項1から7何れかに記載のポリイミドフィルム

【請求項9】請求項1から8のいずれか一項に記載のポリイミドフィルムを用いて作製された金属積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、300℃での加熱収縮率が小さいポリイミドフィルムに関する。さらには、300℃といった高温での加熱収縮率が小さく、かつ、吸湿膨張係数や吸水率が低いポリイミドフィルムに関する。さらに詳しくは、フレキシブルプリント基板、COF用ベースフィルム、TABテープ、高密度記録媒体用ベースフィルム或いはPVD2層金属積層板等の電子材料に好適に用いることができるポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、耐熱性や電気絶縁性等の、各種の優れた特性を有するポリイミド樹脂は、エレクトロニクス分野において広く用いられている。例えば、フレキシブルプリント基板、COF用途のポリイミドフィルム、TABテープ、高密度記録媒体用ベースフィルム、或いはPVD2層金属積層板等に用いられている。なお、ポ

リイミド樹脂は、フィルム体以外には、固形成形体、コーティング剤等の各種形態で用いられているが、フィルム体においては、その単体としての形態のみならず、フィルムの表面に、銅箔を接着剤で接着したり或いは銅のスパッタリング銅電解メッキを施したり、更には、銅箔上にポリイミド樹脂をキャスト若しくはコーティングするといった積層体の形態としても広く用いられてきた。

例えば、ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント基板、COF用途のポリイミドフィルム、TABテープ、高密度記録媒体用ベースフィルム或いはPVD2層金属積層板等の電子材料に用いる場合には、その用途上、加工時の寸法安定性が求められている。しかしながらポリイミドフィルムは加熱時に膨張した状態で接着剤で張り合わせるフレキシブルプリント基板、TABテープ等、或いは、加熱したポリイミドフィルム表面に金属を蒸着やスパッタで直接に積層するPVD2層金属積層板においては、金属積層板を冷却後、熱収縮により寸法変化が発生したり、銅箔をエッチングした際に、張り合わせ時の残留応力により寸法変化が発生する。この結果、回路形成及びICやLSIの実装後、電気電子部品に実装する際の電気・電子部品側の銅箔パターンとフレキシブル配線基板側の回路パターンの間に位置ずれが発生するという問題点を有していた。ICやLSIの実装の際にはIC、LSIと共に金属配線を形成したポリイミドフィルムが高温（約300℃）に熱せられたハンダ浴中に浸漬される状況（ハンダリフロー工程）があり、このような高温暴露時には、回路パターンと実装する電気電子部品（ICやLSIの配線部）の配線パターンの間に位置ずれが発生するという問題を有していた。また、近年の環境問題に対する企業の意識の高まりから鉛フリーハンダと呼ばれる鉛を含まない、高融点のハンダが用いられ、さらにポリイミドフィルムの加熱に対する収縮性を考慮する必要性が重要視されるようになった。このような背景から、高温での加熱収縮の目安として、例えば300℃での加熱収縮率を小さくすることが望まれている。

さらに、ハンダリフロー工程でポリイミドフィルムが高温に暴露されると吸湿水分によるポリイミドフィルム内部からの出ガスが起こり、金属を積層したポリイミドフィルム等では、金属とポリイミドフィルム界面で発泡体を形成する問題があり、吸湿膨張係数、吸水率の小さなポリイミドフィルムが望まれる。

【0003】

例えば、特許文献1には、300℃での加熱収縮率が0.1%以下である熱圧着性ポリイミドフィルムに関する記載があり、本文中には、ピロメリット酸とパラフェニレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造される高耐熱性の芳香族ポリイミドフィルムを用いることが可能であることが記載されている。しかし、熱可塑性樹脂を表面に積層することが必要となり、通常のポリイミドフィルムの製造過程では製造が困難であり専用の製造装置が必要である。さらには、上記ポリイミドフィルムでは熱可塑性樹脂を表面に積層しており、表面の熱可塑性樹脂の吸水率や吸湿膨張係数が大きく、さらには耐熱性に問題があった。また、300℃における加熱収縮を小さくするという観点で、フィルムのtan δ ピークの温度と、300℃でのtan δ 値について着目されたものはこれまでにない。

【0004】

【特許文献1】特開2001-270034号（段落番号（0016）、（0017））

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明の目的は300℃での加熱収縮率が0.3%以下で、吸湿膨張係数が16ppm/RH%以下、吸水率が2.0%以下のポリイミドフィルムを提供することにある。

【0006】

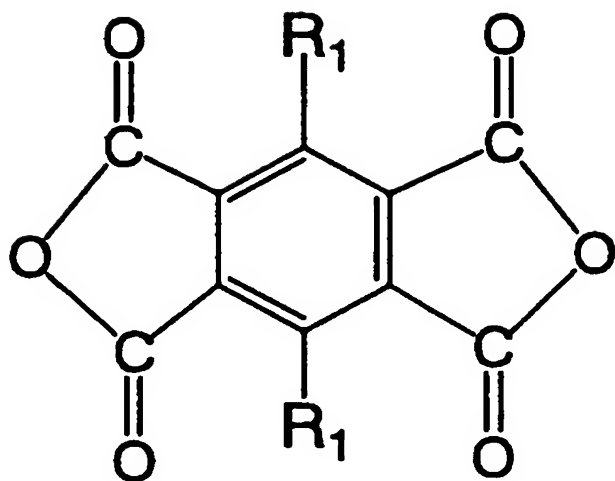
【課題を解決する為の手段】

本願発明の要旨とするところは、動的粘弾性のtan δ ピークが310℃以上かつ410℃以下であり、300℃でのtan δ 値が0.05以下であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

特に、酸二無水物成分として一般式（1）で表されるピロメリット酸二無水物類、ジアミン成分として一般式（2）で表されるパラフェニレンジアミン類及び一般式（3）で表されるジアミノジフェニルエーテル類を必須成分とする酸二無水物成分とジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムに関する。

【0007】

【化9】



一般式 (1)

(式中の R_1 は同一または異なって $H-$ 、 CF_3- 、 CH_3- 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される何れかの 1 つの基である)

【0008】

【化10】

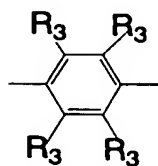
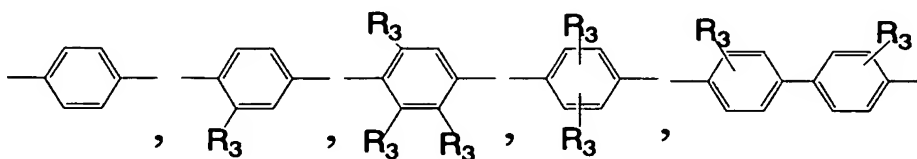


一般式 (2)

(式中の R_2 は、

【0009】

【化11】

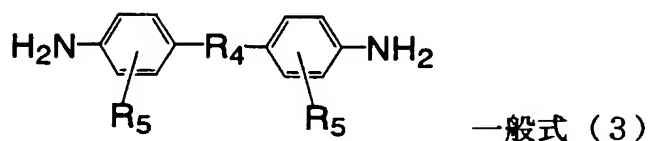


一般式群 (1)

で表される 2 価の芳香族基からなる群から選択される基であり、式中の R_3 は同一または異なって $H-$ 、 CH_3- 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される何れかの 1 つの基である)

【0010】

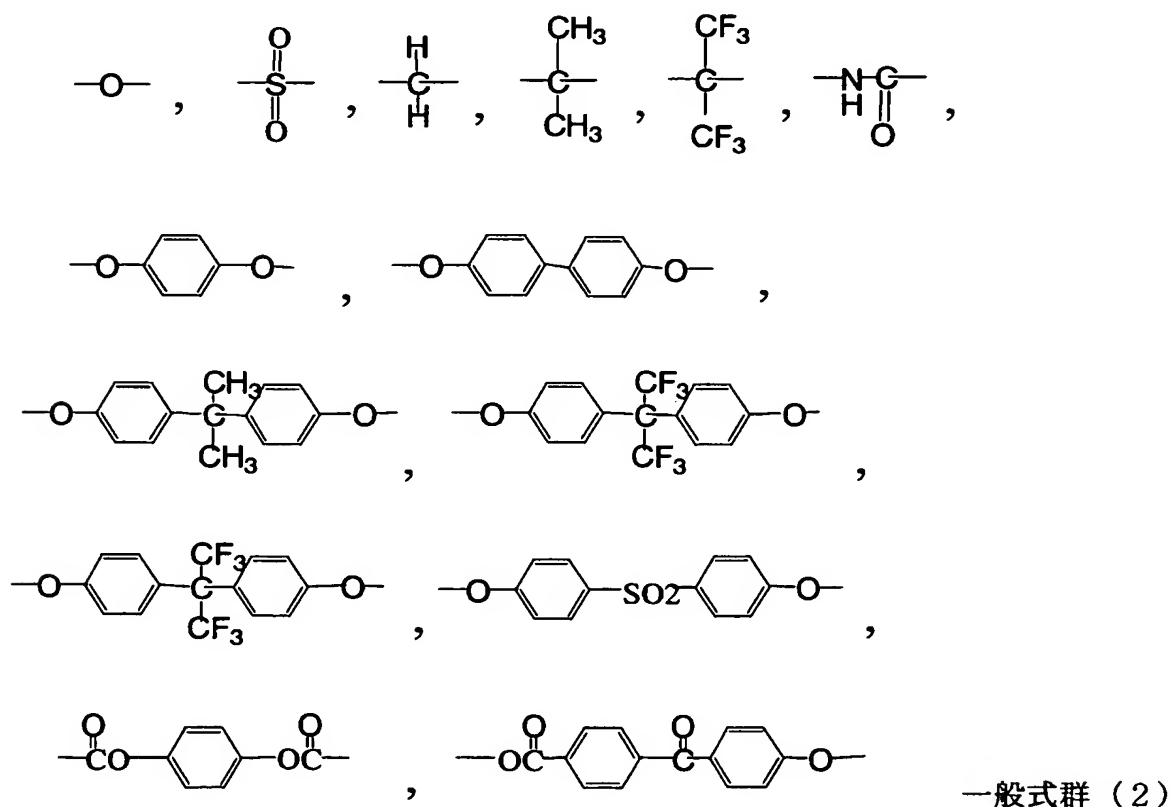
【化12】



(式中の R_4 は、

【0011】

【化13】



で表される 2 価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R_5 は同一または異なって、 $H-$ 、 CH_3- 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される

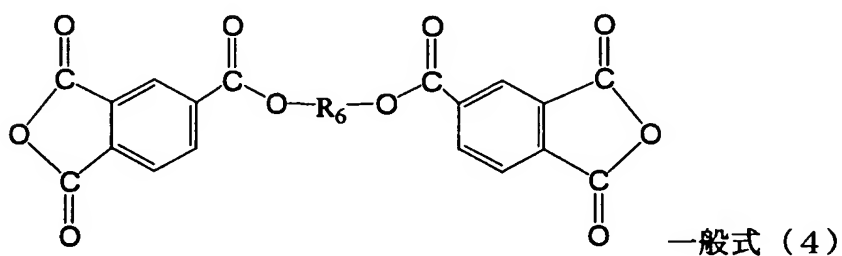
1つの基である。)

ポリイミドフィルム中にピロメリット酸二無水物類を5～90モル%の割合で含み、パラフェニレンジアミン類を25～75モル%、ジアミノジフェニルエーテル類を25～75モル%の割合で含むジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムに関する。

前記酸二無水物成分が、さらに一般式(4)で表されるビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類を20～40モル%もしくは／及び一般式(5)で表されるビフェニルテトラカルボン酸二無水物類を0～30モル%有する酸二無水物成分であるポリイミドフィルムに関する。

【0012】

【化14】



(式中のR₆は、

【0013】

る。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明に係るポリイミドフィルムの要旨とするところは、動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークが 310°C 以上かつ 410°C 以下であり、 300°C での $\tan \delta$ 値の値が 0.05 以下であるポリイミドフィルムである。

近年、ICやLSI等の精密電気機器をポリイミドフィルム配線板上に直接に実装する際の加熱による配線接続不良を防ぐ為に、高温の加熱収縮率 (300°C) の小さなポリイミドフィルムが望まれる。そこで本発明ではポリイミドフィルムの加熱収縮率を小さくするために鋭意検討を行った結果、フィルムの 300°C における加熱収縮と、フィルムの動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークおよび 300°C での $\tan \delta$ 値が関係することに着目し、ポリイミドフィルムの $\tan \delta$ ピークおよび 300°C での $\tan \delta$ 値が上記範囲になるようにすれば、 300°C における加熱収縮を小さくできることを見出した。

本発明の $\tan \delta$ ピークとは、ポリイミドフィルムの動的粘弾性挙動を測定することで得られる値である。動的粘弾性挙動を測定するにあたり、ポリイミドフィルムは横 9mm 、縦 40mm に切り出してセイコー電子(株)製 DMS200 の装置にセットした後に、引張りモードで、下記の条件で測定を行うことができる。ポリイミドフィルムの切り出しはMD方向、TD方向にはかかわらない。測定によって得られる結果は、貯蔵弾性率 E' 及び、損失弾性率 E'' であり、 $\tan \delta$ の値は貯蔵弾性率 E' を、損失弾性率 E'' で割った値になる。 $\tan \delta$ ピークとは測定した $\tan \delta$ 値の中での最も高い値を示す。ポリイミドフィルムによっては $\tan \delta$ の変曲点が2つ以上になることがあるがその場合には、変曲点の温度は図1に記載した $\tan \delta$ 値の最も高い点の温度を $\tan \delta$ ピークとする。好ましくは、 $\tan \delta$ ピークが 300°C 以下に1つ以下であるポリイミドフィルムが好適に用いられる。

(測定条件)

プロファイル： $20^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 昇温 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$

周波数：1、5、 10Hz

L a m p . (交流歪振幅目標値) : $20\ \mu\text{m}$

F b a s e (測定中のテンション最小値) : $0\ \text{g}$

F 0 g a i n (測定中にテンションを交流力振幅に応じて変化させる場合の係数)

: 3.0

上記の様に測定した $\tan\delta$ ピーク値が 310°C 以上 410°C 以下、好ましくは、 320°C 以上 400°C 以下、更に好ましくは 330°C 以上 390°C 以下であることが好ましい。 $\tan\delta$ ピーク値が上記範囲内にあるものは 300°C での加熱収縮率を小さくすることができるので、フレキシブルプリント基板、COF用ベースフィルム、TABテープあるいは高密度記録媒体用ベースフィルム等の耐熱性電子材料用途に好ましい。

本発明における 300°C での $\tan\delta$ 値とは、上記測定方法で測定した $\tan\delta$ の 180°C の値をベースラインと考えて、 180°C の値と 300°C の値 2 点の $\tan\delta$ 値を測定して、その 2 つの $\tan\delta$ 値から次式より算出できる。

300°C の $\tan\delta$ 値 = (300°C の $\tan\delta$ 値) - (180°C の $\tan\delta$ 値)

本願発明に好適なポリイミドフィルムは、 300°C での $\tan\delta$ 値が 0.05 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.040 以下、さらに好ましくは 0.038 以下であることが高温 (300°C) での加熱収縮率を低下させる上で好ましい。

また、本発明の 300°C での加熱収縮率とは、ポリイミドフィルムを TD 方向に $13\ \text{cm}$ (以下 TD 方向と略す) \times MD 方向に $25\ \text{cm}$ (以下、MD 方向と略す) に切り出した後にフィルムを 20°C 、湿度 60% RH に保持された部屋に 24 時間放置する。放置後、フィルムの 4 辺の長さを測定する。フィルムの TD 方向の長さを TD1、TD2 とし、フィルムの MD 方向の長さを MD1、MD2 とする。

長さを測定した後に、フィルムを 300°C のオーブンに 2 時間放置する。フィルムは全体に熱が行き渡る様に、アルミホイルでフィルムを被い、フィルムが重なることのないことを確かめた後に加熱を行う。

加熱後のフィルムを、 20°C 、湿度 60% RH に保持された部屋に 30 分間放置

し再度、4 辺の長さを測定する。加熱後のフィルムの TD 方向の長さを TD 1'、TD 2' とし、フィルムの MD 方向の長さを MD 1'、MD 2' とする。加熱収縮率は次式で求めた。

$$\text{TD 方向の加熱収縮率 (\%)} = \{ (TD 1 - TD 1') / TD 1 + (TD 2 - TD 2') / TD 2 \} / 2 \times 100。$$
$$\text{MD 方向の加熱収縮率 (\%)} = \{ (MD 1 - MD 1') / MD 1 + (MD 2 - MD 2') / MD 2 \} / 2 \times 100。$$

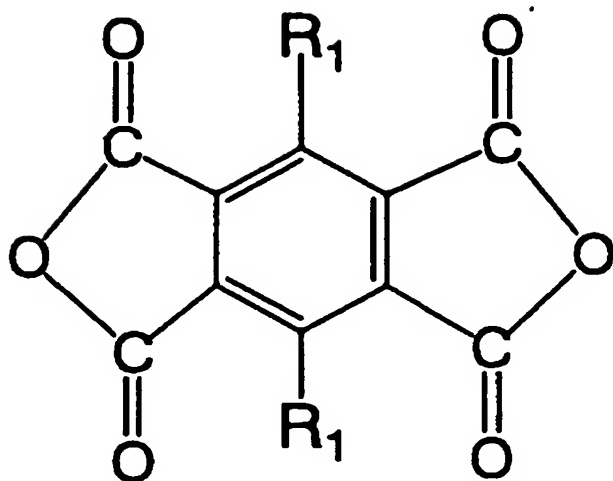
300℃での加熱収縮率は0.3%以下が好ましく、更に好ましくは0.25%以下であることが好ましい。この範囲であれば微細な配線上に IC や LSI 等の電子部品を実装するために加熱するとフィルムが収縮を起こしても配線の接続ミスの確立が低下し歩留まりが向上するので好ましい。

次に、本発明の動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークが310℃以上かつ410℃以下であり、300℃での $\tan \delta$ 値が0.05以下であるポリイミドフィルムの製造方法について説明する。

本発明のポリイミドフィルムは、ピロメリット酸二無水物類、パラフェニレンジアミン類及びジアミノジフェニルエーテル類を必須成分とする酸二無水物成分とジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムであることが好ましい。ここでいうピロメリット酸二無水物類とは、下記一般式(1)で表される2つの無水ジカルボン酸構造を含む構造を有している芳香族テトラカルボン酸化合物類である。

【0016】

【化 17】



一般式 (1)

式中の R_1 は同一または異なって $H-$ 、 CF_3- 、 CH_3- 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される何れかの 1 つの基であればよい。

ピロメリット酸類としてピロメリット酸二無水物を選ぶのが好ましい。ピロメリット酸二無水物類は、5～90 モル、好ましくは 40～80 モル%、更に好ましくは 50～75 モル% の割合で用いられることが好ましい。ピロメリット酸二無水物類が上記の割合よりも少なくなるとフィルムの弾性率が低下し、上記割合よりも多くなると吸湿膨張係数が大きくなるので上記範囲が最も好ましい。ただし、ピロメリット酸二無水物の量が多くなると $\tan \delta$ ピークが高温に推移する傾向があり耐熱性のポリイミドフィルムを作製する際には好ましい。

パラフェニレンジアミン類とは一般式 (2) で表される構造を有するジアミン化合物類である。

【0017】

【化 18】

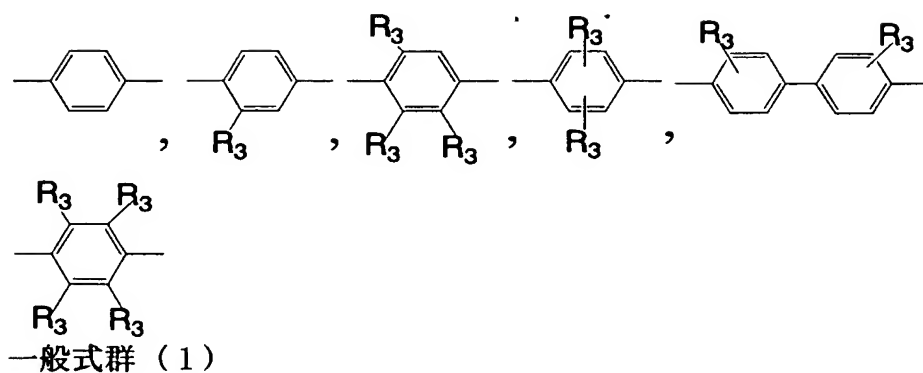


一般式 (2)

(式中の R_2 は、

【0018】

【化 19】

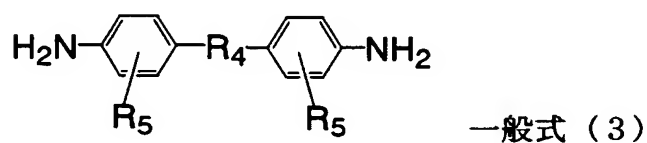


で表される 2 価の芳香族基からなる群から選択される基であり、式中の R_3 は同一または異なって $H-$ 、 CH_3- 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_4$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-NH_2$ 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び CH_3O- からなる群より選択される何れかの 1 つの基である。特に好ましくはパラフェニレンジアミンを用いることが好ましい。

ジアミノジフェニルエーテル類とは一般式 (3) で表される構造を有するジアミン化合物類である。

【0019】

【化 20】



(式中の R_4 は、

【0020】

更に、本発明に好適なポリイミドフィルムは酸二無水物成分中に、さらに一般式(4)で表されるビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類もしくは／及び一般式(5)で表されるビフェニルテトラカルボン酸類を有する酸二無水物成分を含有していることが好ましい。ビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類やビフェニルテトラカルボン酸類を併用することで、ポリイミドフィルムは吸湿膨張係数や吸水率が小さくなる傾向があり、本願発明のポリイミドフィルムには上記酸二無水物を併用することが好ましい。さらには、吸湿膨張係数や吸水率が低下することでハンダ耐熱性が向上するので好ましい。

【0024】

本発明における吸湿膨張係数とは、下記の算出方法および測定装置によって決定される。

(1)吸湿膨張係数の算出方法：まず、湿度伸び率を求める。湿度を図2のように変化させ、湿度変化量とサンプルの伸び率を同時に測定して湿度伸び率を算出する。

湿度伸び率 = {吸湿伸び量(d) ÷ (サンプル長さ)} ÷ 湿度変化量(b)

湿度伸び率から吸湿膨張係数は下記の式より算出される。

吸湿膨張係数 = {湿度伸び率} × 10⁶

bの湿度変化量は50RH%となる。(低湿側：30RH%、高湿側：80RH%で測定)

ポリイミドフィルムは5mm×20mmのサンプルに切り出して使用し、加重3gで測定を行う。

(2)測定装置(図3)概要：測定温度のコントロールは温水槽の温調にて行い、恒温槽の加湿は水蒸気発生装置にN₂を入れ、湿度条件はマントルヒーターをプログラムで昇温して行い、恒温槽間(導入部)は結露防止のため温調している。湿度センサーにはセンサー温度を恒温槽温度と同じようにするよう温調している。但し、温調箇所は恒温槽外のセンサー胴部である。長さ(伸び)は島津製TMA(TMC-140)で測定した。

上記測定方法で測定したポリイミドフィルムの吸湿膨張係数が小さい場合には、接着フィルムに成形加工する際の加熱工程や銅張り積層体のエッチング・洗浄・

乾燥工程等で寸法変化が低く抑えられ、パターン密度の向上や信頼性向上の点で好ましく、さらには、ハンダリフロー工程では吸湿もしくは脱湿した後にフィルムをハンダ浴中に浸漬する方法でIC等を実装する方法を採用するが吸湿や脱湿の際に寸法変化が小さいポリイミドフィルム程接続ミスが低下するので、吸湿膨張係数の小さいポリイミドフィルムが望まれている。その為に吸湿膨張係数は、16 ppm/RH%以下が好ましく、より好ましくは12 ppm以下、特に好ましくは11 ppm以下である。

本発明におけるポリイミドフィルムの吸水率とは、ポリイミドフィルムを150℃にて30分間乾燥させ、重量を測定する。(W1)その後、24時間蒸留水に浸漬した後、表面の水滴を拭き取って再び重量を測定する。(W2)。W1とW2から、下記の式により吸水率を算出する。

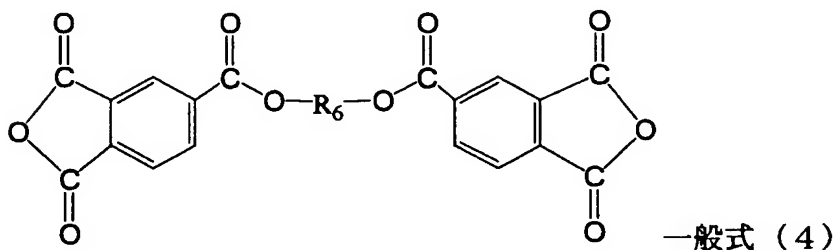
$$\text{吸水率 (\%)} = (W2 - W1) \div W1 \times 100$$

ポリイミドフィルムが低吸水率であれば、ハンダ耐熱性に対して良好な結果を与え、常態および吸湿後のハンダ耐熱性ともに向上して好ましい。具体的には、吸水率は2.0%以下が好ましく、より好ましくは1.8%以下、特に好ましくは1.5%以下である。

ここでいうビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)類とは、下記一般式(4)で表される2つの無水ジカルボン酸構造を含む構造を有している芳香族テトラカルボン酸化合物類である。

【0025】

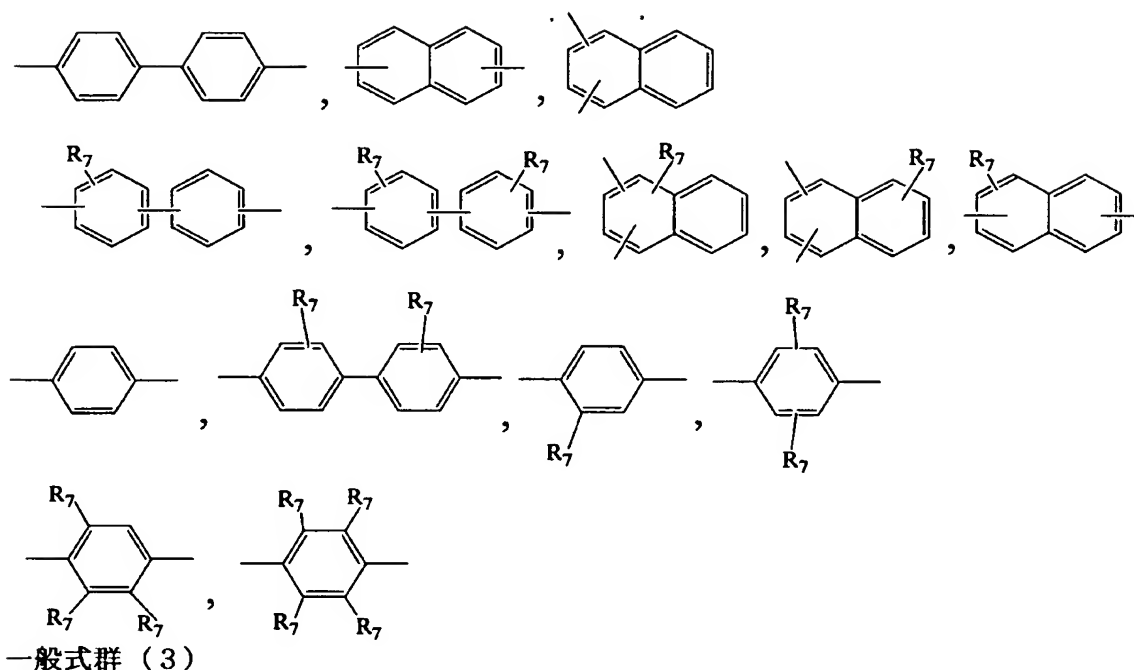
【化22】



(式中のR₆は、

【0026】

【化 2 3】



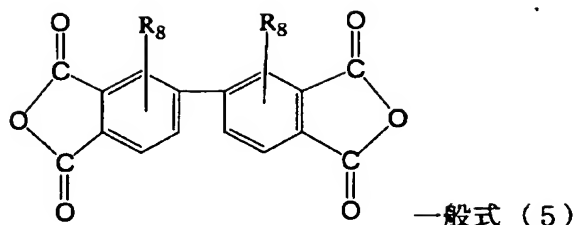
で表される 2 価の有機基からなる群から選択される基であり、式中の R_7 は同一または異なって、 $-H$, $-OH$, $-CH_3$, $-CF_3$, $-SO_4$, $-COOH$, $-CO-NH_2$ からなる群より選択される 1 つの基であればよい。

特に本発明に用いられるビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) 類として p -フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) を選ぶのが好ましい。 p -フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) 類を 5 ~ 50 モル%、好ましくは 10 ~ 50 モル%、更に好ましくは 20 ~ 40 モル% の割合で使用することが吸湿膨張係数を小さくし、動的粘弾性挙動を測定した際に $\tan \delta$ ピークが 310 ~ 410 $^{\circ}C$ 以下になるので好ましい。

ここでいうビフェニルテトラカルボン酸類とは、下記一般式 (5) で表される 2 つの無水ジカルボン酸構造を含む構造を有している芳香族テトラカルボン酸化合物類であり、

【0027】

【化 24】



式中の R_8 は同一または異なって $H-$ 、 CH_3- 、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、 $F-$ 、及び C_6H_5O- からなる群より選択される何れかの 1 つの基であればよい。

ビフェニルテトラカルボン酸類として 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を選ぶのが好ましく、ビフェニルテトラカルボン酸類は 0～50 モル%、好ましくは 0～35 モル%、更に好ましくは 0～20 モル% で使用することが、吸湿膨張係数や吸水率を低く保ち、 $\tan \delta$ ピークを 310℃～410℃ に保持するには好ましい。さらに、上記範囲にすることで、300℃ での加熱収縮率が 0.3% 以下になるので好ましい。

このポリイミドフィルムの物性を損なわない範囲で、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-(2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、m-ターフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、1-カルボキシメチル-2,3,5-シクロペンタントリカルボン酸-2,6:3,5-二無水物を併用することも可能である。

次に、ポリイミドフィルムの製造方法について以下に記述する。

ポリイミドは、有機溶媒中にて芳香族テトラカルボン酸二無水物類と芳香族ジアミン化合物類とをおおよそ等モル反応させポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を作成し、触媒及び脱水剤と混合した後、支持体上に流延塗布し、乾燥・加熱することで得られるポリイミドフィルム、或いは、ポリアミド酸溶液を直接に支持体に流延塗布し、乾燥・加熱することで得られる。前駆体のポリアミド酸溶液を製造する際には芳香族テトラカルボン酸二無水物類と芳香族ジアミン化合物

類の混合割合は0.90～1.05が好ましく、0.90以下の割合では十分にポリアミド酸溶液の粘度が高くなり、ポリイミドフィルムへの製膜製が低くフィルム成型体への成型が困難になる。また、1.05以上になるとポリアミド酸溶液中に過剰の芳香族テトラカルボン酸二無水物が多く残り、フィルムを使用する際にカルボン酸に起因する問題が発生する。例えば、カルボン酸がポリイミドフィルム内に多く残る場合には、ポリイミドフィルムの加水分解速度が加速される問題があり、ポリイミドフィルムの安定性が低下する問題がある。その為に、実質的には等モルで使用するの望ましい。

以下に詳細を記述する。

本発明のポリアミド酸の重合に使用される有機溶媒としては、テトラメチル尿素、N, N-ジメチルエチルウレアのようなウレア類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフォンのようなスルホキシドあるいはスルホン類、N, N-メチルアセトアミド (DMAc)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、 γ -ブチラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミドのようなアミド類、またはホスホリルアミド類の非プロトン性溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化アルキル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、p-クレゾールメチルエーテルなどのエーテル類が挙げられることができ、通常これらの溶媒を単独で用いるが必要に応じて2種以上を適宜組合わせて用いて良い。これらのうちDMF、DMAcなどのアミド類が好ましく使用される。

更に、生成する有機溶媒中のポリアミド酸の重量%は、有機溶媒中にポリアミド酸が5～40wt%、好ましくは10～30wt%、更に好ましくは、13～25wt%溶解されているのが取り扱い面から好ましい。尚、ポリアミド酸の平均分子量は、GPCのPEG（ポリエチレングリコール）換算で10000以上である方がフィルム物性上好ましい。

また、上記ポリアミド酸溶液の粘度は、23℃に保温された水浴中で1時間保温し、その時の粘度をB型粘度計で、ローターはNo. 7を回転数は4rpmで測定を行いその粘度が50Pa・s以上1000Pa・s以下であることが好まし

く、さらに好ましくは $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、最も好ましくは $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $350\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることがフィルム成形体を作製する際に取扱い上で最も好ましい。

【0028】

このポリアミド酸の製造には1つの反応装置で1段階で重合反応を行い、ポリアミド酸溶液を生成することが好ましく、1段階で重合反応を行うためには、重合反応におけるモノマー成分からの不溶解原料や混入異物を取り除く為に、反応容器に添加直前にモノマーを有機溶媒中に溶解してフィルター等にて混入異物を取り除く工程を設けると、フィルム中の異物・欠陥を減少させることが可能である。或いは直接に粉末を篩にかけて直接に混入異物を取り除く工程設けてフィルム中の異物・欠陥を減少させた後に重合反応を行うことが好ましい。上記フィルターの目開きは、取得フィルム厚みの $1/2$ 、好ましくは $1/5$ 、更に好ましくは $1/10$ が良い。なぜなら、不溶解原料や混入異物に起因する欠陥がポリイミドフィルム表面に存在するとポリイミドフィルム上への金属層形成工程においてフィルムと金属層の密着性が低下するからである。

さらに、他の方法として、重合反応を2段階で行う方法もある。この方法では1段階目にプレポリマーと呼ばれる低粘度のポリアミド酸を重合しその後、有機溶媒に酸二無水物を溶解させた有機溶媒を添加しつつ高粘度のポリアミド酸を得る方法がある。この1段階目から2段階目に移行する際にフィルター等にてプレポリマー中の不溶解原料や混入異物を取り除く工程設けてフィルム中の異物・欠陥を減少させることもできる。上記フィルターの目開きは、取得フィルム厚みの $1/2$ 、好ましくは $1/5$ 、更に好ましくは $1/10$ が良い。なぜなら、不溶解原料や混入異物に起因する欠陥がポリイミドフィルム表面に存在するとポリイミドフィルム上への金属層形成工程においてフィルムと金属層の密着性が低下するからである。

【0029】

このポリアミド酸溶液から本発明のポリイミドフィルムを得るためには、熱的に脱水閉環する熱的方法、脱水剤を用いる化学的方法の何れでも良いが、化学的方法によると生成するポリイミドフィルムの伸び率や引張強度等の機械的特性が

優れるので好ましい。また、化学的方法による方が、短時間でイミド化する事ができる等の利点がある。尚、熱的方法と化学的方法を併用することもできる。

【0030】

ポリアミド酸の有機溶媒溶液からポリイミドフィルムを製造する代表的な方法としては、上記ポリアミド酸の有機溶媒溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒を加えた混合溶液をスリット付き口金からドラム又はエンドレスベルト等の支持体上に流延塗布してフィルムに成形し、支持体上で200度以下1～20分間で加熱乾燥することにより自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体よりフィルムを引き剥がす。次いで、フィルムの両端部を固定する。その後100度～600度まで徐々にもしくは段階的に加熱することによりイミド化を進行させ、徐冷後、端部の固定を取り外しポリイミドフィルムを得る化学的閉環法。及び脱水剤と触媒を含有しないポリアミド酸の有機溶媒溶液をスリット付き口金からドラム又はエンドレスベルト等の支持体上に流延塗布してフィルムに成形し、支持体上で200度以下、1～20分間で加熱乾燥することにより自己支持性を有するゲルフィルムとした後、支持体よりフィルムを引き剥がす。次いで、フィルムの両端部を固定する。その後100度～600度まで徐々にもしくは段階的に加熱することによりイミド化を進行させ、徐冷後端部の固定を取り外しポリイミドフィルムを得る熱的閉環法がある。これら化学的閉環法及び熱的閉環法を併用することも可能である。

尚、自己支持性を持ったフィルムを引き剥がして、フィルムの両端部を固定して炉の内部で焼成する方式を用いる場合には、加熱収縮率を小さくするために、フィルムの巻き取り部でフィルムを巻き取る際には、巻き取りの張力をフィルム巾に対して0～30kg/m、好ましくは0～20kg/m、更に好ましくは0～15kg/mであることが好ましい。

化学的閉環法に用いられる脱水剤としては、無水酢酸などの脂肪族酸無水物や芳香族酸無水物などが挙げられる。触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、イソキノリンなどの複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

脱水剤及び触媒をポリアミド酸有機溶媒溶液と混合する前にフィルター等にて不

溶解原料や混入異物を取り除く工程設けてフィルム中の異物・欠陥を減少させる。上記フィルターの目開きは、取得フィルム厚みの $1/2$ 、好ましくは $1/5$ 、更に好ましくは $1/10$ が良い。なぜなら、不溶解原料や混入異物に起因する欠陥がポリイミドフィルム表面に存在すると金属層形成工程においてフィルムと金属層の密着性が低下するからである。

ポリアミド酸に対する脱水剤及び触媒の含有量は、ポリアミド酸を構成する構造式に依存するが、脱水剤モル数／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $10 \sim 0.01$ が好ましく、触媒／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $10 \sim 0.01$ が好ましい。更に好ましくは、脱水剤モル数／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $5 \sim 0.5$ が好ましく、触媒／ポリアミド酸中アミド基モル数＝ $5 \sim 0.5$ が好ましい。なお、この場合には、アセチルアセトン等の反応遅延剤を併用しても良い。また、ポリアミド酸に対する脱水剤及び触媒の含有量は、 0°C にてポリアミド酸と脱水剤・触媒混合物とが混合されてから粘度上昇が始まるまでの時間（ポットライフ）で規定しても良い。一般にはポットライフが 0.1 分～ 60 分、さらに好ましくは 0.5 分～ 20 分が好ましい。

また、このポリアミド酸有機溶媒溶液には必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、或いは、無機のフィラー類、金属微粉末類、或いは各種の強化剤を添加してもよい。

また、本発明のポリイミドフィルムを中心骨格フィルムとした場合に表面にポリアミド酸溶液を薄く積層しても物性に対して大きな影響を与えることは無く。例えば、BPDAとODAの共重合ポリアミド酸溶液、BPDAとPDAの共重合ポリアミド酸溶液、或いは、PMDAとODAの共重合ポリアミド酸溶液を用いることができる。塗布フィルム厚みが厚くなるとフィルムの物性値を大きく変化させるので、フィルム全体に均一に塗布されており、ピンホールなどが発生しなければ問題は無く、特にその厚みは $20\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ 、更に好ましくは $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましい。

更に加熱収縮率を小さくするために、本発明のポリイミドフィルムを熱処理することが好ましい。ポリイミドフィルムの熱処理方法について以下に記載する。ポリイミドフィルムの熱処理方法は下記方法に特定されるものではなく、種々の方

法を用いることが可能である。その一例を以下に示す。

ポリイミドフィルムは上記の方法で製造した後に200～400℃、更に好ましくは250～400℃で加熱することが好ましく。このような温度で再度熱をかけることで内部応力を調整することが可能になり300℃での加熱収縮率を0.3%以下、好ましくは0.2%以下にすることが可能となる。上記温度に熱した炉内でフィルムを加熱する時間は5秒以上60秒以下が好ましく、特に5秒以上30秒以下が好ましい。その為には、ヒーターが設置されている炉の長さ（以下、炉長と略す）をA（m）としてフィルムが炉の中を流れる場合のフィルムの速度をB（m／分）とすると以下の式で表される時間、ヒーター内部でフィルムを焼成することが好ましい。

炉内で加熱する時間（秒）＝A／（B×60）

フィルムを熱処理する際の炉の熱源は特定されること無く、熱風を吹き付ける方法、遠赤外線を照射する方法、温度を調整した高温度のロール表面に巻きつけて加熱する方法など、どのような方法を用いることも可能である。また、フィルムを炉内に搬送するために張力を与えることが必要になる。張力は炉の長さ、フィルムの中、フィルムの厚み、処理速度等により適宜決定される。大きな張力は加熱収縮率を大きくするので好ましくは無く、小さな張力はフィルム搬送安定性に欠けるので好ましくない。好ましい例としては、フィルム巾に対して1～30 kg／m、好ましくは1～20 kg／m、更に好ましくは5～15 kg／mであることが好ましい。

本発明のポリイミドフィルムを用いた金属積層板は、特に、金属を蒸着やスパッタリングのように直接金属を形成した場合に顕著な効果を示すが、当然、接着剤を介して金属箔と貼り合わせた金属積層板であってもよい。上記方法で作製した金属積層板は、フレキシブルプリント基板、COF用ベースフィルム、TABテープ、高密度記録媒体用ベースフィルム或いはPVD2層金属積層板等の電子材料に好適に用いることができる。

【0031】

【実施例】 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0032】

【実施例1】

本実施例では、反応容器としてステンレス製セパラブルフラスコを備え、該セパラブルフラスコ内の攪拌装置として2枚のパドル翼を備え、冷却装置として20.9 kJ/minの冷却能力を持つ装置を備えた反応装置を用いてポリアミド酸を製造した。重合反応中は、水分の混入を防ぐ為に、シリカゲル中を通過させて脱水を行った窒素ガスを0.05 L/minで流して重合反応を行った。

上記セパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）501.3 gを仕込み、これに、4,4-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）25.0 gと、パラフェニレンジアミン（p-PDA）13.5 gとを加え、20℃で攪拌することで、ODA及びp-PDAをDMFに完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）40.0 gを徐々に添加・攪拌して完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.6 gを徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で40分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s以上400 Pa・s以下）となるようにPMDA 2.7 gを徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

（ポリイミドフィルムの製造）

得られた重合ワニスを無水酢酸（AA）及びイソキノリン（IQ）と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて5分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後100℃にて2分間、350℃にて20秒間、450℃にて20秒間、更に500℃で20秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25 μmのポリイミドフィルムを得た。

このフィルムの特性の評価を行い表1及び表2にその結果を記載した。
尚、ポリイミドフィルムの各物性値評価方法は以下の方法で評価した。

【0033】

(評価方法)

(動的粘度弾性挙動)

測定装置：セイコー電子（株）製 DMS 200

サンプル形状：9 mm×40 mm

測定モード：引張りモード

プロファイル：20℃～400℃ 昇温3℃/分

周波数：1、5、10 Hz

L a m p . (交流歪振幅目標値)：20 μ m

F b a s e (測定中のテンション最小値)：0 g

F o g a i n (測定中にテンションを交流力振幅に応じて変化させる場合の係数)

：3.0

上記設定で測定を実施した。この結果得られる $\tan \delta$ の変曲点での最も高い値を示す点の温度を $\tan \delta$ ピーク値とした。変曲点の温度は図1に記載した $\tan \delta$ 値の最も高い点での温度になる。

(300℃での $\tan \delta$ 値)

上記動的粘弾性挙動の測定方法を用いてポリイミドフィルムの動的粘弾性挙動の測定を行い、 $\tan \delta$ の180℃の値と300℃の値の2点の $\tan \delta$ 値を測定して、その2つの $\tan \delta$ 値から300℃での $\tan \delta$ 値は次式より算出できる。

300℃の $\tan \delta$ 値 = (300℃の $\tan \delta$ 値) - (180℃の $\tan \delta$ 値)

(加熱収縮率)

上記作製したフィルムを13 cm (以下TD方向と略す) × 25 cm (以下、MD方向と略す) に切り出した後、フィルムを20℃、湿度60%RHに保持された部屋に24時間放置する。放置後、フィルムの4辺の長さを測定する。フィルムのTD方向の長さをTD1、TD2とし、フィルムのMD方向の長さをMD1

，MD 2 とする。

長さを測定した後に、フィルムを 3 0 . 0 ℃ のオーブンに 2 時間放置する。フィルムは全体に熱が行き渡る様に、アルミホイルでフィルムを被い、フィルムが重ならないことを確かめた後に加熱を行う。

加熱後フィルムを、2 0 ℃、湿度 6 0 % R H に保持された部屋に 3 0 分間放置し再度、4 辺の長さを測定する。フィルムの T D 方向の長さを T D 1 ' 、T D 2 ' とし、フィルムの M D 方向の長さを M D 1 ' ，M D 2 ' とする。加熱収縮率は次式で求めた。

$$\text{T D 方向の加熱収縮率 (\%)} = \{ (T D 1 - T D 1') / T D 1 + (T D 2 - T D 2') / T D 2 \} / 2 \times 1 0 0。$$
$$\text{M D 方向の加熱収縮率 (\%)} = \{ (M D 1 - M D 1') / M D 1 + (M D 2 - M D 2') / M D 2 \} / 2 \times 1 0 0。$$

【 0 0 3 4 】

(ハンダ耐熱性)

ポリイミドフィルム (幅 7 c m × 長さ 1 0 c m) の片面に前処理として、アルゴンイオンによるプラズマ処理を行い表面の不要な有機物等の除去を行った後にスパッタリング装置 ((株) 昭和真空 N S P - 6) を用いて厚み、5 0 オングストロームのニッケルを積層し、更に、銅を 2 0 0 0 オングストローム積層した金属積層板を作製する。更に、硫酸電気銅メッキ (陰極電流密度 2 A / d m 2、メッキ厚み 2 0 μ m) により、接着剤を用いることなくポリイミドフィルム表面に金属層を積層して金属積層板を作製した。J I S C 6 4 8 1 の常態のハンダ耐熱性に準拠し、2 6 0 ℃ のハンダ浴に試験片の F P C 素板の銅側がハンダ浴に接触する状態で 1 0 秒間浮かべた後、浴から取り出して室温まで放冷し、ふくれ、変色の内で、1 つでも発生したのを ×、全てが発生しないものを ○ とした。

【 0 0 3 5 】

(吸湿膨張係数)

下記の算出方法および測定装置によって決定される。

(1) 湿度伸び率の算出方法：湿度を図 2 のように変化させ、湿度変化量とサンプルの伸び率を同時に測定して湿度伸び率を算出する。

湿度伸び率 = {吸湿伸び量(d) ÷ (サンプル長さ)} ÷ 湿度変化量(b)

湿度伸び率から吸湿膨張係数は下記の式より算出される。

吸湿膨張係数 = {湿度伸び率} × 10⁶

bの湿度変化量は50RH%となる。(低湿側：30RH%、高湿側：80RH%で測定)

ポリイミドフィルムは5mm×20mmのサンプルに切り出して使用し、加重3gで測定を行った。

(2)測定装置(図3)概要：測定温度のコントロールは温水槽の温調にて行い、恒温槽の加湿は水蒸気発生槽にN₂を入れ、湿度条件はマントルヒーターをプログラムで昇温して行い、恒温槽間(導入部)は結露防止のため温調している。湿度センサーにはセンサー温度を恒温槽温度と同じようにするよう温調している。但し、温調箇所は恒温槽外のセンサー胴部である。長さ(伸び)は島津製TMA(TMC-140)で測定した。

【0036】

(吸水率)

ポリイミドフィルムを150℃にて30分間乾燥させ、重量を測定した(W₁)その後、24時間蒸留水に浸漬した後、表面の水滴を拭き取って再び重量を測定した(W₂)。W₁とW₂から、下記の式により吸水率を算出した。

吸水率(%) = (W₂ - W₁) ÷ W₁ × 100

【0037】

【実施例2】

実施例1で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)506.4gを仕込み、これに、4,4-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)27.5gと、パラフェニレンジアミン(p-PDA)12.1gとを加え、20℃で攪拌することで、ODA及びp-PDAをDMFに完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)(TMHQ)40.0gを徐々に添加・攪拌して、TMHQをジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にあるTMHQが重合用溶媒DMF中に完全溶

解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.6 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で40分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s 以上400 Pa・s 以下）となるようにPMDA 2.7 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0038】

【実施例3】

実施例1で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN，N-ジメチルホルムアミド（DMF）511.4 g を仕込み、これに、4，4-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）30.0 g と、パラフェニレンジアミン（p-PDA）10.8 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA及びp-PDAをDMFに完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）40.0 g を徐々に添加・攪拌して、TMHQをジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にあるTMHQが重合用溶媒DMF中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.6 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で40分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s 以上400 Pa・s 以下）となるようにPMDA 2.7 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミ

ド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリアミドフィルムの各種物性を評価した。

【0039】

【実施例 4】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 575.4 g を仕込み、これに、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 32.0 g と、パラフェニレンジアミン (p-PDA) 14.2 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) (TMHQ) 40.0 g を徐々に添加・攪拌して、TMHQ をジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にある TMHQ が重合用溶媒 DMF 中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 41.2 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度 (この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下) となるように PMDA 3.2 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリアミドフィルムの各種物性を評価した。

【0040】

【実施例 5】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 569.5 g を仕込み、これに、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 29.1 g と、パラフェニレンジアミン (p-PDA)

15.7 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）40.0 g を徐々に添加・攪拌して、TMHQ をジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にある TMHQ が重合用溶媒 DMF 中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 41.2 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下）となるように PMDA 3.2 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0041】

【実施例 6】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）450.2 g を仕込み、これに、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）21.8 g と、パラフェニレンジアミン（p-PDA）11.8 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）40.0 g を徐々に添加・攪拌して、TMHQ をジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にある TMHQ が重合用溶媒 DMF 中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 26.2 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下）となるようにPMDA 2.4 gを徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0042】

【実施例7】

実施例1で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒としてN，N-ジメチルホルムアミド（DMF）496.3 gを仕込み、これに、4，4-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）22.5 gと、パラフェニレンジアミン（p-PDA）14.8 gとを加え、 20°C で攪拌することで、ODA及びp-PDAをDMFに完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（TMHQ）40.0 gを徐々に添加・攪拌して、TMHQをジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にあるTMHQが重合用溶媒DMF中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.6 gを徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で40分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下）となるようにPMDA 2.7 gを徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して18.5重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを1時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例1と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0043】

【実施例 8】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 491.2 g を仕込み、これに、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 20.0 g と、パラフェニレンジアミン (p-PDA) 16.2 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) (TMHQ) 40.0 g を徐々に添加・攪拌して、TMHQ をジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にある TMHQ が重合用溶媒 DMF 中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.6 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度 (この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下) となるように PMDA 2.7 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0044】

【実施例 9】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 590.5 g を仕込み、これに、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 31.3 g と、パラフェニレンジアミン (p-PDA) 15.6 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水

物 (BPDA) 4.4 g、及び、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) (TMHQ) 40.0 g を徐々に添加・攪拌して完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 39.4 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度 (この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下) となるように PMDA 3.3 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリアミドフィルムの各種物性を評価した。

【0045】

【実施例 10】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 532.7 g を仕込み、これに、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 27.5 g と、パラフェニレンジアミン (p-PDA) 13.7 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 3.9 g、及び、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) (TMHQ) 40.0 g を徐々に添加・攪拌して、完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.9 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度 (この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下) となるように PMDA 2.9 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸

二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0046】

【実施例 11】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 528.4 g を仕込み、これに、4, 4-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 25.4 g と、パラフェニレンジアミン (p-PDA) 14.9 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 3.9 g、及び、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) (TMHQ) 40.0 g を徐々に添加・攪拌して、完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.9 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度 (この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下) となるように酸二無水物の添加量を調整する為に、PMDA 2.9 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0047】

【実施例 12】

実施例 1 で用いたセパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 593.3 g を仕込み、これに、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 25.3 g と、パラフェニレンジアミン (p-PDA) 18.9 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 15.1 g、及び、p-フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物) (TMHQ) 40.0 g を徐々に添加・攪拌して、完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 32.2 g を徐々に添加し完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度 (この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下) となるように酸二無水物の添加量を調整する為に、PMDA 3.3 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

上記ポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様の方法でフィルムに製膜した後に、ポリイミドフィルムの各種物性を評価した。

【0048】

【比較例 1】

セパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 378.6 g を仕込み、これに、ODA 17.5 g と、p-PDA 9.4 g とを加え、20℃で攪拌することで、ODA 及び p-PDA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

上記ジアミン溶液に、TMHQ を 40.0 g を徐々に添加・攪拌して、TMHQ をジアミン溶液中に十分に分散させた。分散状態にある TMHQ が重合用溶媒 DMF 中に完全溶解するまで攪拌溶解を行った。

次いで、PMDA 17.1 g を添加し。完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下）となるように PMDA 1.9 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0049】

（ポリイミドフィルムの製造）

得られた重合ワニスを無水酢酸（AA）及びイソキノリン（IQ）と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて 5 分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後 100℃にて 2 分間、350℃にて 20 秒間、450℃にて 20 秒間、更に 500℃で 20 秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25 μm のポリイミドフィルムを得た。

尚、ポリイミドフィルムの各物性値評価は実施例 1 記載の方法で評価した。評価結果を表 1 に示す。

比較例 1 記載のポリイミドフィルムは、加熱収縮率が大きく問題がある。

【0050】

【比較例 2】

セパラブルフラスコに、重合用溶媒として N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）253.5 g を仕込み、これに、ODA 27.5 g（0.087 モル）を加え、20℃で攪拌することで、ODA を DMF に完全に溶解させてジアミン溶液を調製した。

次いで、PMDA 29.9 g（0.078 モル）を添加し。完全溶解後、攪拌装置で 40 分攪拌した。

さらに、所望の粘度（この場合、200 Pa・s 以上 400 Pa・s 以下）となるように PMDA を 0.2 g を徐々に添加・攪拌して、所望の粘度になった時点で添加を終了し、反応溶液とした。なお、この反応溶液におけるジアミン及び酸

二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 18.5 重量%となっている。

その後、攪拌と冷却とを 1 時間継続してポリアミド酸の重合を行わせ、ポリアミド酸溶液を得た。

【0051】

(ポリイミドフィルムの製造)

得られた重合ワニスを無水酢酸 (AA) 及びイソキノリン (IQ) と混合し、混合液をアルミ板上に流延塗布して、100℃にて 5 分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をアルミ板より剥がし、その塗膜を支持枠に固定して、その後 100℃にて 2 分間、350℃にて 20 秒間、450℃にて 20 秒間、更に 500℃で 20 秒間加熱し、脱水閉環乾燥して、25 μ m のポリイミドフィルムを得た。

尚、このフィルムの $\tan \delta$ ピークは、420℃以下で検出されなかった。また、ポリイミドフィルムの各物性値評価は実施例 1 記載の吸湿膨張係数、吸水率及びハンダ耐熱性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

比較例 2 記載のポリイミドフィルムは、吸水率、吸湿膨張係数が大きくハンダ耐熱性に劣る為、問題がある。

【表 1】

	モノマー添加量モル比					$\tan \delta$ ピーク値 (°C)	$\tan \delta$ 値 (300°C)	加熱収縮率	
	TMH Q	PMD A	BPD A	ODA	PDA			MD (%)	TD (%)
実施例 1	35	65		50	50	345	0.018	0.16	0.10
実施例 2	35	65		55	45	340	0.032	0.20	0.14
実施例 3	35	65		60	40	346	0.018	0.18	0.15
実施例 4	30	70		55	45	350	0.017	0.16	0.13
実施例 5	30	70		50	50	353	0.017	0.16	0.10
実施例 6	40	60		50	50	355	0.031	0.25	0.02
実施例 7	35	65		45	55	353	0.021	0.20	0.09
実施例 8	35	65		40	60	346	0.017	0.18	0.11
実施例 9	29	65	5	52	48	360	0.017	0.17	0.12
実施例 10	33	62	5	52	48	345	0.025	0.21	0.07
実施例 11	33	62	5	48	52	361	0.019	0.17	0.09
実施例 12	29	54	17	42	58	340	0.033	0.25	0.08
比較例 1	50	50		50	50	305	0.057	0.52	-0.05

【表 2】

	吸湿膨張係数 (ppm)	吸水率 (%)	ハンダ耐熱性
実施例 1	6.8	1.5	○
実施例 2	7.3	1.5	○
実施例 3	7.5	1.5	○
実施例 4	6.8	1.5	○
実施例 5	6.1	1.5	○
実施例 6	6.0	1.3	○
実施例 7	7.2	1.6	○
実施例 8	11	1.7	○
実施例 9	5.8	1.3	○
実施例 10	6.3	1.4	○
実施例 11	5.6	1.3	○
実施例 12	5.8	1.4	○
比較例 2	20	3.0	×

【0052】

【発明の効果】

本発明を用いることで、300℃での加熱収縮率が小さく、吸湿膨張係数、吸水率を低くすることができるポリイミドフィルムを作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 発明に係るポリイミドフィルムの粘弾性挙動における $\tan \delta$ ピークの説明図である。

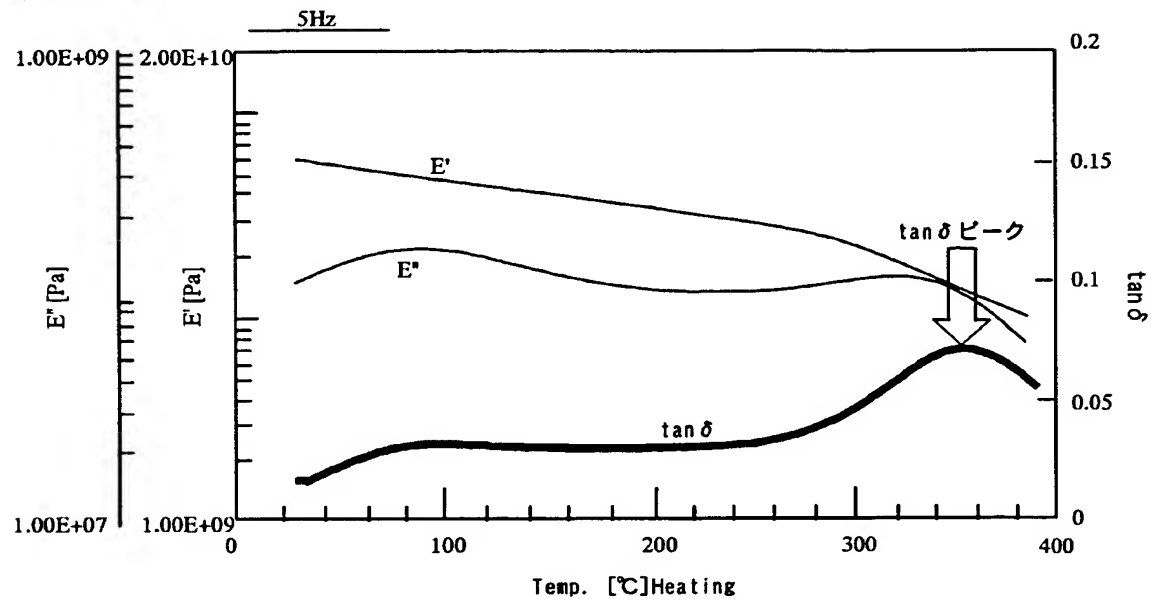
【図 2】 本発明に係るポリイミドフィルムの吸湿膨張係数の測定方法に関する説明図である。

【図 3】 本発明に係るポリイミドフィルムの吸湿膨張係数の測定のための測定装置の模式図である。

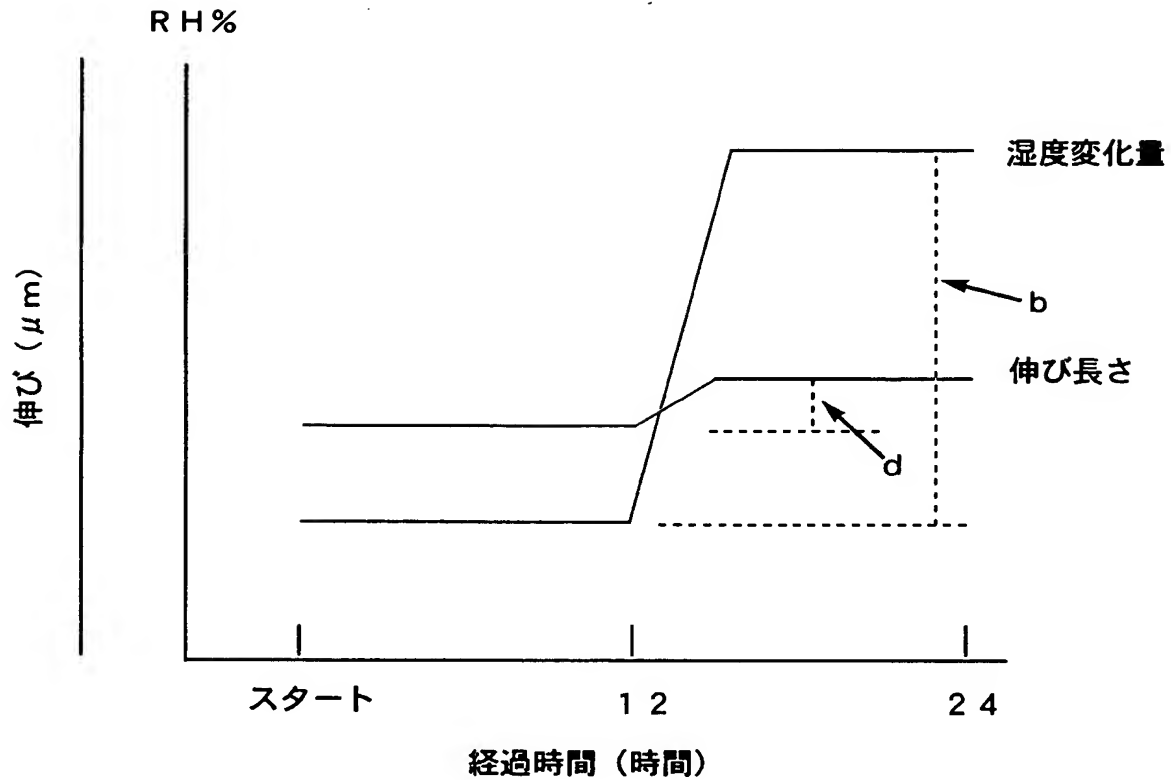
【書類名】 図面

【図 1】

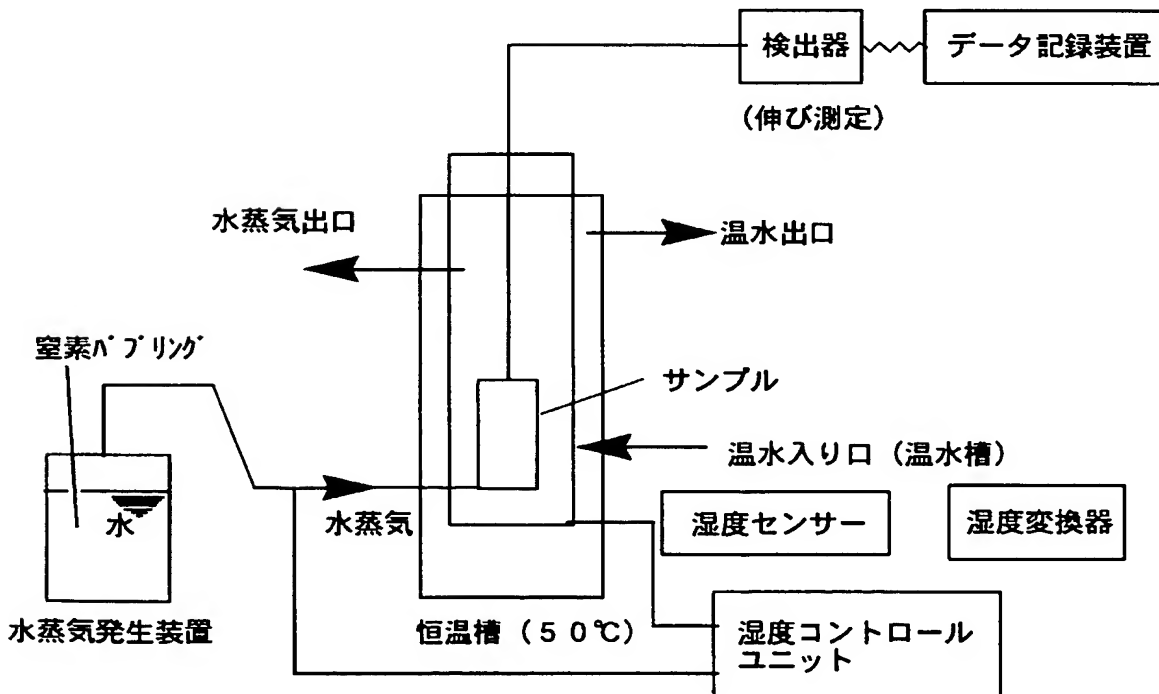
粘弾性挙動

 E' : 貯蔵弾性率 E'' : 損失弾性率 δ : 損失角 $\tan \delta = E'' / E'$ で算出される。

【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 3 0 0 ℃での加熱収縮率が小さいポリイミドフィルム、さらには、3 0 0 ℃といった高温での加熱収縮率が小さく、かつ、吸湿膨張係数や吸水率が低いポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 動的粘弾性の $\tan \delta$ ピークが 3 1 0 ℃以上かつ 4 1 0 ℃以下であり、3 0 0 ℃での $\tan \delta$ 値が 0 . 0 5 以下であるポリイミドフィルムによって、さらには、ピロメリット酸二無水物類、パラフェニレンジアミン類及びジアミノジフェニルエーテル類を必須成分とする酸二無水物成分とジアミン成分を共重合してなるポリイミドフィルムによって上記課題を解決しうる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 7 0 9 7 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 7 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 7 日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社